I. Abbau des Morphothebaïns.

(Ein Beitrag zur Morphinforschung.)

II. Über einige Additionsprodukte zyklischer Basen mit Hydrochinon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

ACAD.
LAND BAT.
BIBL.

Von

Hans Rettberg
aus Hamburg.

Tag der Promotion: 1. August 1910.

226

Referenten:

Professor Dr. E. Fischer.
Professor Dr. Nernst.

Berlin.
Verlag von R. Trenkel.
1910.

Meiner Mutter!

Erster Abschnitt.

Abbau des Morphothebaïns.

(Ein Beitrag zur Morphinforschung.)

Theoretischer Teil.

Die bezüglich der Konstitution des Morphins und Thebaïns als erwiesen geltenden Tatsachen lassen sich in folgende Formeln zusammenfassen (Fig. 1 und 2):

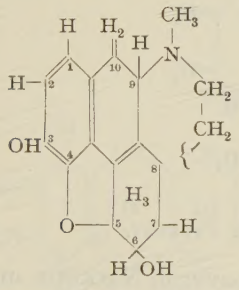


Fig. 1. Morphin[1]).

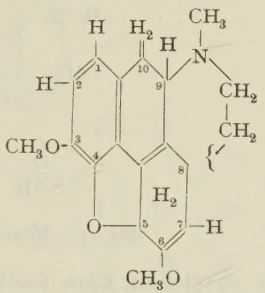


Fig. 2. Thebaïn.

Die genaue Feststellung der Lage des stickstoffhaltigen Komplexes C_3H_7N, der, wie der Hofmannsche Abbau zeigt, sicher ringförmig am Phenanthrenkern gebunden ist, ist die letzte wichtige Aufgabe der Morphinforschung.

Der von Pschorr durchgeführte Abbau des Apomorphins ergab für dieses Umwandlungsprodukt des Morphins — es entsteht aus ihm durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure — die nachstehende Formel (Fig. 3):

[1]) Bei Formeln mit hydrierten Ringen sind alle Wasserstoffatome in den Formeln enthalten.

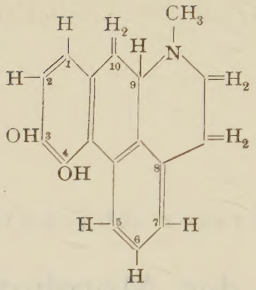


Fig. 3. Apomorphin.

Die Übertragung dieses Systems auf das Morphin und Thebaïn war um so naheliegender, als das Morphin und das Thebaïn durch diese Auffassung als Isochinolinderivat (s. Fig. 4) in nahe Beziehung zu anderen Alkaloïden des

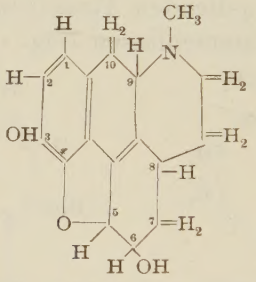
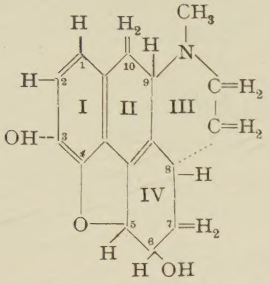


Fig. 4. Morphin nach Pschorr.

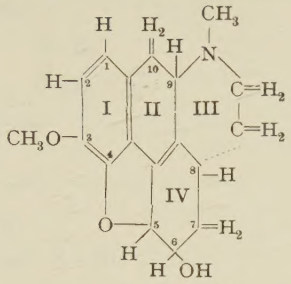
Opiums zu stehen kam (siehe Papaverin, Narkotin und Narceïn in Tabelle I), und die Tatsache, daß die in derselben Pflanze vorkommenden Basen analoge Struktur aufweisen, macht diese von Pschorr herrührende Annahme in hohem Grade wahrscheinlich (Fig. 4 und Tabelle I).

Gegen diese Auffassung sprach eine Reihe von Untersuchungen, die Knorr, Freund u. a. ausführten und die zu beweisen scheinen, daß der stickstoffhaltige Komplex brückenartig nach dem Kohlenstoffatom in Stellung 5 übergreift (Fig. 5). — Die Entscheidung, welche von beiden Anschauungen die richtige ist, steht noch aus. Die Schwierigkeit der Beantwortung dieser Frage liegt darin, daß zweifellos durch saure Agenzien, wie sie zum Abbau Ver-

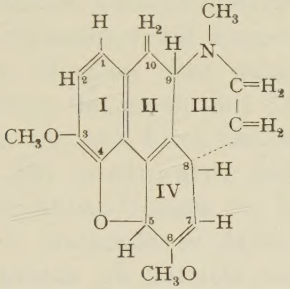
Tabelle I. Übersicht der wichtigsten Opiumalkaloïde.



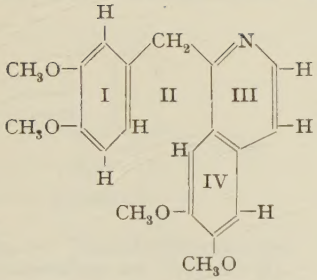
Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$



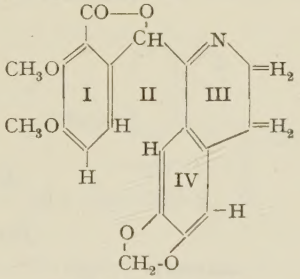
Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$



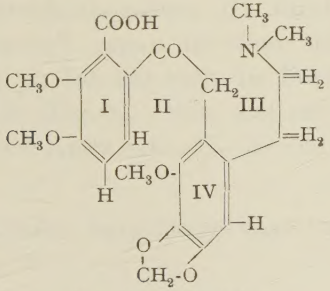
Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$.



Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$



Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$



Narceïn $C_{23}H_{27}NO_8$

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0116

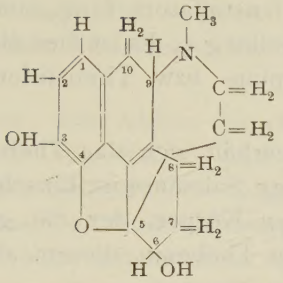


Fig. 5. Morphin nach Knorr.

wendung finden mußten, Verschiebungen von Substituenten im Morphin- und Thebaïnmolekül eintreten. So liefert das Thebaïn, dies dem Morphin sehr nahestehende Alkaloïd (siehe Tabelle I), beim Behandeln mit Salzsäure zwei Umwandlungsprodukte, die sich durch Stellungsisomerie unterscheiden müssen. Mit verdünnter Salzsäure erhält man „Thebenin", dessen Abbau [1]) nach der Methode von A. W. von Hofmann — erschöpfende Methylierung und Abspaltung des Stickstoffs als Trimethylamin — und Oxydation der entstandenen Vinylverbindung zu einer Tri-

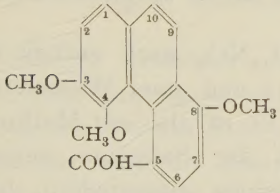


Fig. 6. Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure aus Thebenin (I).

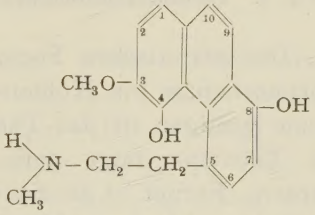


Fig. 7. Thebenin.

methoxyphenanthrenkarbonsäure (I) führte. Die Untersuchung von Löwen [2]) ergab für diese Säure beistehende Konstitution (Fig. 6), aus der sich die Formel für das Thebenin ableiten läßt (Fig. 7). Wie aus der Formel ersichtlich, zweigt sich die Kette —C—C—N— nicht wie im Apo-

[1]) B. 37, 2780.

[2]) Heinrich Löwen, Inaug.-Dissert. 1909. Verlag Herm. Blanke, Berlin C.

morphin vom Kohlenstoffatom 8 ab, sondern vom gegenüberliegenden in Stellung 5. Es ist dies die gleiche Struktur, die auch die Morphin- bzw. Thebaïnformel Knorrs aufweist (vgl. Fig. 5).

Ganz anders verhält sich das Thebaïn beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlußrohr (auf 100°). Man erhält so einen Körper, der die gleiche Zusammensetzung hat wie das Thebenin, diesem aber isomer ist. Er wird Morphothebaïn genannt.

Dieses liefert beim Abbau [1]), der analog wie beim Thebenin durchgeführt wurde, ebenfalls eine Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure (II), die der aus Thebenin erhaltenen isomer ist (Fig. 8).

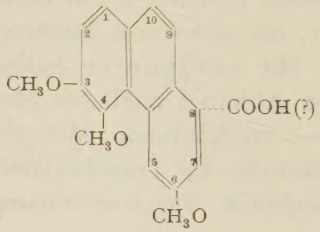


Fig. 8. Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure (II) aus Morphothebaïn (?).

Der empirischen Formel $C_{18}H_{19}NO_3$ nach enthält das Morphothebaïn ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome weniger als das Thebaïn. Es ist also ein Methoxyl des Thebaïns unter dem Einfluß der Salzsäure verseift worden. Ferner ist die Sauerstoffbrücke aufgespalten, denn es finden sich beim Morphothebaïn alle drei Sauerstoffatome als Hydroxyl- resp. Methoxylsauerstoff vor. Die Veränderung des Thebaïnmoleküls durch die Einwirkung starker Salzsäure ähnelt der des Morphinmoleküls, das unter den gleichen Bedingungen Apomorphin liefert, welches sich vom Morphin ebenfalls durch die Umwandlung des indifferenten Brückensauerstoffs in Hydroxylsauerstoff unterscheidet. Das Morphothebaïn zeigt auch sonst, wie

[1]) Vgl. Tabelle II.

hier nicht näher ausgeführt werden kann, weitgehende Ähnlichkeit in seinem chemischen Verhalten mit dem Apomorphin.

Die bisherigen, den Abbau des Morphothebaïns betreffenden Versuche von Knorr und Pschorr seien im nachfolgenden kurz skizziert [1]). — Das durch Einfluß der Salzsäure auf Thebaïn erhaltene Morphothebaïn wurde dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Bei der erschöpfenden Methylierung wurde ein Jodmethylat $C_{21}H_{25}NO_3 \cdot CH_3J$ gewonnen, das drei Methoxyle enthält, im Gegensatz zum Morphothebaïn, in dem sich nur ein Methoxyl und zwei

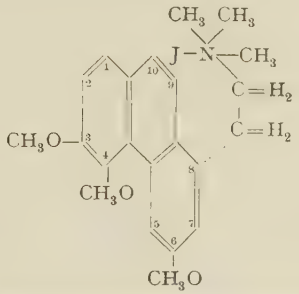


Fig. 9. Dimethylmorphothebaïnmethinjodmethylat.

Hydroxyle befinden. Wäre keine weitere Veränderung vor sich gegangen, so müßte sich die Formel des Jodmethylats um ein Plus von $2\,CH_2 = C_2H_4$ und CH_3J unterscheiden, also die Zusammensetzung $C_{20}H_{23}NO_3 \cdot CH_3J$ besitzen. Der neue Körper hat aber ein CH_2 mehr, daher muß angenommen werden — und die weitere Untersuchung bestätigt das —, daß der stickstoffhaltige Ring unter gleichzeitiger Methylierung am Stickstoff aufgespalten ist. (Die Aufspaltung, die den ersten Teil des Hofmannschen Abbaus darstellt, bringt es normalerweise mit sich, daß aus dem vorher dihydrierten System ein rein aromatisches gebildet wird.) Um diese Umwandlung auszudrücken, wurde dem Jodmethylat, wie man es bei der Methylierung des

[1]) Vgl. dazu Tabelle II.

Morphothebaïns erhält, der Name Dimethylmorphothebaïnmethinjodmethylat[1]) gegeben (Fig. 9).

Daß es sich hier um eine Methinbase, d. h. um ein Amin mit offener Kette handeln mußte, zeigt das Verhalten dieses Jodmethylats gegen kochende Natronlauge. Es tritt Spaltung ein in Trimethylamin und ein stickstofffreies, ungesättigtes Produkt $C_{18}H_{18}O_3$, das nunmehr an Stelle der stickstoffhaltigen Seitenkette den Vinylrest enthält. Die Substanz führt daher den Namen Trimethoxyvinylphenanthren (Fig. 10). Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat wurde die Vinylgruppe zum Karboxyl oxy-

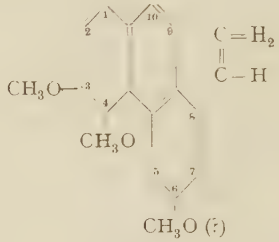


Fig. 10. Trimethoxyvinylphenanthren (aus Morphothebaïn).

diert und es entstand eine Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure (II) (Schmelzpunkt 201°) von der Formel $C_{18}H_{16}O_5$ (Fig. 8).

Bis hierher war der Abbau des Morphothebaïns von Knorr und Pschorr durchgeführt worden. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der von mir zum vollständigen Abschluß gebrachte Abbau des Morphothebaïns. Es stellte sich bei der zu diesem Zwecke nötigen Wiederholung des Knorr-Pschorrschen Abbaus des Morphothebaïns bis zur Karbonsäure heraus, daß zweckmäßig die Vorschriften in den Einzelheiten zu modifizieren waren, teils um die Ausbeuten zu erhöhen, teils um die Verfahren zu vereinfachen. (Näheres im experimentellen Teil.)

In der erwähnten Arbeit der beiden Forscher war die Absicht ausgesprochen worden, die erhaltene Trimethoxy-

[1]) B. 38, 3156 (1905).

phenanthrenkarbonsäure nach Darstellung größerer Mengen durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Trimethoxyphenanthren überzuführen, um dieses mit synthetischen Trimethoxyphenanthrenen zu vergleichen und so die Stellung des Methoxyls und der beiden Hydroxyle im Morphothebaïn zu ermitteln, die nach den bisherigen Untersuchungen sich in Stellung 3, 5 und 6 befinden sollten (s. Tabelle II).

Bei Wiederaufnahme dieser Versuche, die damals zu keinem bestimmten Resultate führte, zeigte es sich, daß die Abspaltung von Kohlendioxyd unter den bisher üblichen Bedingungen — Erhitzen für sich, im Vakuum, mit Eisessig, mit hochsiedenden Basen usw. — nicht erreicht wird [1]). Bei der Destillation der Säure (im Vakuum) und beim Erhitzen mit methylhaltigen Basen (Dimethylanilin, Dimethylnaphthylamin usw.) entstand vielmehr der **Methylester** der Säure, wie durch Vergleich mit dem zu diesem Zwecke hergestellten Methylester festgestellt werden konnte. Vermutlich bestand aus dieser Verbindung auch das von Knorr und Pschorr beim Erhitzen der Säure erhaltene ölige, alkaliunlösliche Produkt.

Endlich gelang es mir, durch ein in dieser Reihe noch nicht angewandtes Verfahren: Destillation des Silbersalzes der Säure im Vakuum, ein Trimethoxyphenanthren zu erhalten, dessen Pikrat wahrscheinlich identisch ist mit dem Pikrat des synthetischen 3, 5, 6-Trimethoxyphenanthrens (sog. „Methylthebaols"), obwohl sein Schmelzpunkt nicht genau der geforderte (110°) ist, sondern zwischen 104° und 120° schwankt. Diese Unregelmäßigkeit des Schmelzpunktes ist oft bei Pikraten zu finden, bei denen auch die geringste Verunreinigung auf den Schmelzpunkt erhöhend oder erniedrigend einwirkt. In diesem Falle gestaltete sich die Reindarstellung noch besonders schwierig, da das Trimethoxyphenanthren selbst nicht kristallisiert und ferner bei der Zersetzung des Silbersalzes ein fester Körper vom

[1]) Auch hierin zeigt sich eine Analogie des Morphothebaïns mit dem Apomorphin, denn auch die beim Abbau des letzteren erhaltene Dimethoxyphenanthrenkarbonsäure vermag direkt kein Kohlendioxyd abzuspalten.

Schmelzpunkt ca. 99° — vermutlich der Methylester — resultierte, dessen Trennung von dem in geringer Quantität entstehenden Trimethoxyphenanthren erhebliche Schwierigkeiten verursachte.

Da infolge der geringen Ausbeuten auch die Durchführung der Versuche mit größeren Mengen wenig Aussicht bot, wandte ich mich den Versuchen zu, die Haftstelle der Karboxylgruppe in der Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure zu ermitteln. Ihre Festlegung läßt gleichzeitig die Lage der Vinylgruppe, d. h. die Haftstelle des stickstoffhaltigen Komplexes im Morphothebaïn erkennen.

Die Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure wurde daher dem Abbau zum Amin nach Curtius (über den Ester, das Hydrazid, Azid und Urethan) unterworfen[1]). Das so erhaltene Trimethoxyphenanthrenamin wurde diazotiert, was nach zahlreichen Versuchen und Überwindung großer Schwierigkeiten gelang, und die Diazoverbindung durch Verkochen in das Trimethoxyphenanthrol übergeführt. Dieses endlich wurde, ohne es zu isolieren, in alkalischer Lösung methyliert. Ich gelangte so[2]) zu einem Tetramethoxyphenanthren von wohldefinierten Eigenschaften — Schmelzpunkt 108 bis 109° —. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt in ihm, wie aus der Analogie mit dem Endprodukt des Apomorphinabbaus hervorgeht, ein 3, 4, 6, 8-Tetramethoxyphenanthren vor.

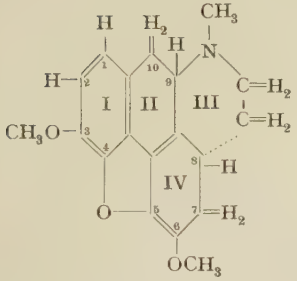
Die Versuche zur synthetischen Darstellung dieses Produktes, aus der sich die Struktur einwandfrei ergibt, sind im Gange. Trifft diese Hypothese zu, so kommt dem Morphothebaïn die dem Apomorphin entsprechende Konstitution zu, die auch in der beiliegenden Tabelle II angenommen ist.

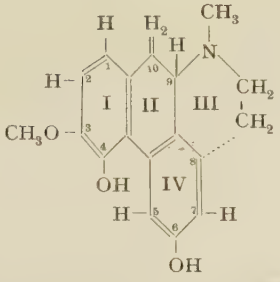
[1]) Formulierung siehe Tabelle II.

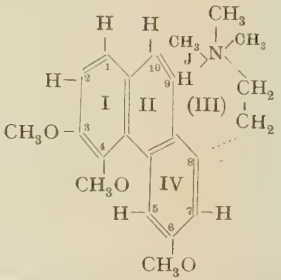
[2]) Formulierung siehe Tabelle II.

Tabelle II.

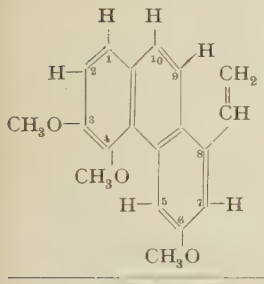
Abbau des Thebaïns (über Morphothebaïn).

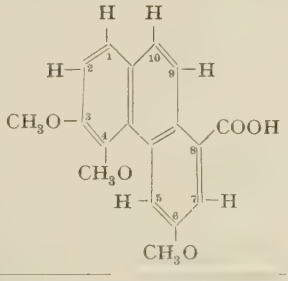


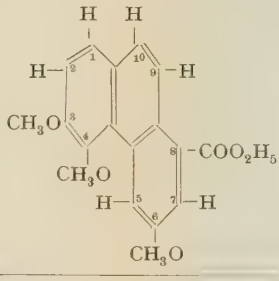




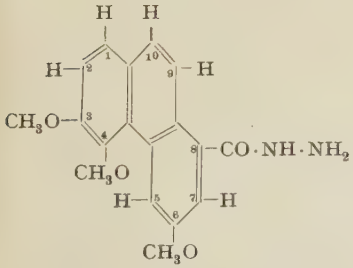
I. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$ $\xrightarrow[\text{konz.}]{HCl}$ II. Morphothebaïn $C_{18}H_{19}NO_3$ $\xrightarrow{CH_3J}$ III. {Dimethylmorphothebaïnmethin-jodmethylat $C_{22}H_{18}NO_3J$

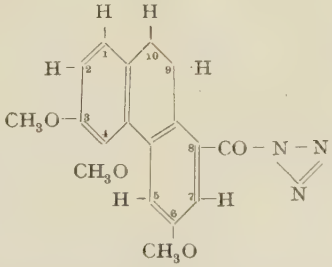


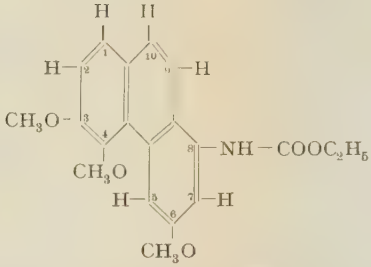




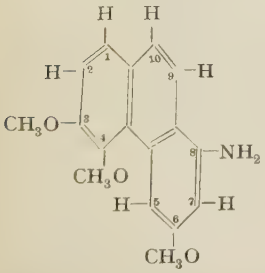
$\xrightarrow{NaOH}$ IV. {Trimethoxyvinylphenanthren $C_{19}H_{18}O_3$ $\xrightarrow{O}$ V. {Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure $C_{18}H_{16}O_5$ $\xrightarrow{C_2H_5OH}$ VI. {-Ester $C_{20}H_{20}O_5$

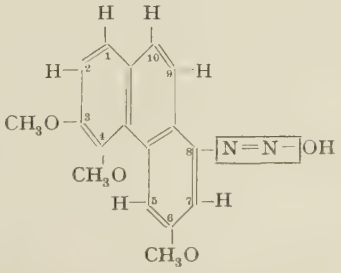


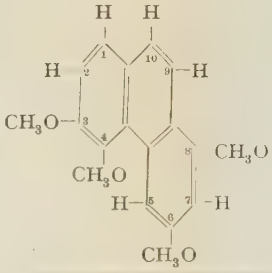




$\xrightarrow{NH_2-NH_2}$ VII. -Hydrazid $C_{18}H_{18}N_2O_4$ $\xrightarrow{NO(OH)}$ VIII. -Azid $C_{18}H_{15}N_3O_4$ $\xrightarrow{C_2H_5OH}$ IX. -Urethan $C_{20}H_{21}NO_5$







$\xrightarrow{HOH}$ X. {Trimethoxyphenanthrenamin $C_{17}H_{17}NO_3$ $\xrightarrow[-N_2]{NO(OH)}$ XI. {Trimethoxyphenanthrol $C_{17}H_{16}O_4$ $\xrightarrow[+NaOH]{(CH_3)_2SO_4}$ XII. {Tetramethoxyphenanthren $C_{18}H_{18}O_4$

Experimenteller Teil.

Abbau des Morphothebaïns.

I. Morphothebaïnchlorhydrat.

$C_{18}H_{19}NO_3 \cdot HCl = 333{,}7$.

10 g Thebaïn [1]) werden in 40 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) unter schwachem Erwärmen und Umrühren gelöst, die tiefrote Lösung in ein gewöhnliches Einschlußrohr (40—50 cm Länge und 1,5—2 cm lichte Weite) eingefüllt und mit 10 ccm der konzentrierten Säure nachgespült. Dann erhitzt man die zugeschmolzene Röhre etwa fünf Stunden in der Wasserbadkanone. Längere Dauer der Einwirkung erhöht zwar die Ausbeute, beeinträchtigt aber die Reinheit des Produktes. Nach dem Erkalten stellt man das Rohr tief eingetaucht in eine starke Kältemischung und öffnet es erst nach längerem Stehen in der Mischung. Das feste Reaktionsprodukt wird von der dunkelgrünen Mutterlauge scharf abgesaugt und mit konzentrierter Salzsäure gut nachgewaschen. Die helle Substanz wird durch einviertelstündiges Erwärmen mit ca. 100 ccm Alkohol in das „neutrale“ Chlorhydrat übergeführt, dieses abfiltriert und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 70—75 % der Theorie. Das weiße Produkt, das zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist, schmilzt bei 256—260°.

---

[1]) Bezogen von „Merck“ in Darmstadt.

II. Dimethylmorphothebaïnmethinjodmethylat.

$C_{22}H_{28}NO_3J = 481{,}3.$

10 g salzsaures Morphothebaïn werden, in 40 ccm Wasser suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt und unter ständigem Einleiten von Wasserstoffgas 25 ccm 10n-Natronlauge zugegeben. Das salzsaure Salz löst sich zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit auf. Man entfernt die heiße Lösung von dem Wasserbade und fügt sehr allmählich unter fortwährendem Umschütteln 25 ccm Dimethylsulfat hinzu, wobei man Sorge zu tragen hat, daß die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Dann erwärmt man zur Zerstörung unveränderten Dimethylsulfats etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade und versetzt nunmehr die noch heiße alkalische Flüssigkeit mit so viel einer konzentrierten wäßrigen Kaliumjodidlösung, als noch Zunahme des ausfallenden Niederschlages zu bemerken ist, und kühlt unter Umschütteln ab. Das ausgeschiedene helle Jodmethylat wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält ca. 13 g Substanz (d. h. 90 % der theoretischen Ausbeute) vom Schmelzpunkt 266—268°, die aus 50 %iger Essigsäure (1 : 10) oder aus heißem Wasser (1 : 50) in Blättchen kristallisiert und in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist.

III. Trimethoxyvinylphenanthren [1]).

$C_{19}H_{18}O_3 = 294{,}2.$

20 g Dimethylmorphothebaïnmethinjodmethylat werden im (2 Liter-) Kolben mit 600—800 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, zu der heißen Flüssigkeit rasch 30—35 g gepulvertes Natriumhydroxyd zugefügt und die Masse noch vier bis fünf Stunden stark gekocht (Siedestäbchen!). Dann wird der Methylalkohol im Vakuum bei 40° vollständig abdestilliert und der trockene Rückstand mit Wasser und mehrere Male mit viel Äther ausgeschüttelt, bis der Äther nicht

[1]) B. 38, 3157 (1905).

mehr Fluoreszenz zeigt. Die vereinigten Ätherauszüge werden, nachdem man sie mit etwas Wasser gut durchgeschüttelt, mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl wird durch längeres Reiben mit verdünntem Methylalkohol zum Erstarren gebracht, die gelbliche kristallinische Substanz abfiltriert und getrocknet. Man erhält auf diese Weise über 80 % Ausbeute. Der Vinylkörper schmilzt bei 60—61° und kristallisiert durch vorsichtiges Versetzen der mit Tierkohle behandelten alkoholischen Lösung mit etwas Wasser in Prismen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln mit blauvioletter Fluoreszenz löslich sind.

Das Pikrat bildet schöne rote Kristalle vom Schmelzpunkt 125—126°, es wird durch Zusatz der berechneten Menge $\frac{n}{5}$ alkoholischer Pikrinsäurelösung in Nadeln erhalten.

IV. Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure.

$C_{18}H_{16}O_5 = 312{,}2.$

Eine Lösung von 5 g Trimethoxyvinylphenanthren in 250 ccm Azeton wird auf etwa — 10° abgekühlt und im Verlauf von zwei Stunden reichlich 10 g feingepulvertes Kaliumpermanganat unter ständigem Turbinieren zugegeben. Das Rühren wird noch weitere zwei Stunden fortgesetzt, ohne die Kältemischung zu erneuern und die Masse dann über Nacht stehen gelassen. — Man dekantiert die Azetonlösung durch ein Filter von dem Mangandioxydschlamm ab, erwärmt diesen mit 250 ccm Wasser und 2—3 ccm konzentrierter (10n-) Natronlauge etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Umrühren und filtriert den alkalischen Auszug zu der Azetonlösung. Die gesamte Flüssigkeit wird mit der gleichen Menge ($^1/_2$ l) Wasser verdünnt, eine etwa entstehende Trübung durch Aufkochen mit Tierkohle und Filtrieren entfernt und das rotgelbe, klare, kalte Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der flockig ausfallende Niederschlag wird scharf abgesaugt und getrocknet.

Der abfiltrierte Manganschlamm und die Tierkohle werden noch einmal mit alkalischem Wasser extrahiert und das Filtrat ebenfalls mit Salzsäure versetzt.

Die Ausbeute beträgt, wenn man genau nach diesen Angaben arbeitet, ca. 75 % der Theorie. Die Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure, die bei 201° schmilzt, kristallisiert aus der fünf- bis sechsfachen Menge Eisessig in feinen gelben Nadeln.

IVa. Trimethoxyphenanthrenkarbonsaures Silber.

$$(C_{17}H_{15}O_3)COOAg = 419{,}2.$$

Man suspendiert 1 g Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure in Wasser, versetzt mit so viel Ammoniak, daß alles in Lösung geht, kocht, bis das überschüssige Ammoniak verjagt ist (Geruch!), filtriert und versetzt das abgekühlte Filtrat mit fünfprozentiger Silbernitratlösung. Der dick ausfallende gelbe Niederschlng wird abfiltriert und getrocknet, er bildet gelbe Flocken, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen.

V. Trimethoxyphenanthrenpikrat.

$$C_{17}H_{16}O_3 + C_6H_3N_3O_7 = C_{23}H_{19}N_3O_{10} = 497{,}2.$$

1 g Silbersalz der Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure werden im Kölbchen mit angeblasener Vorlage im Aluminiumblock bei etwa 10—12 mm Druck destilliert. Von etwa 250° an beginnt ein gelbes Öl überzugehen. Man setzt das Erhitzen noch ungefähr eine Stunde fort, wobei man allmählich die Temperatur des Metallblocks auf 280° steigert. Das Destillat, das zum Teil fest wird, nimmt man mit Äther auf, verdampft diesen wieder und behandelt den Rückstand mehrere Male mit kaltem Petroläther. Das zurückbleibende Öl — der feste Körper löst sich in Petroläther — wird wie vorher noch einmal im Vakuum destilliert und das ölige Destillat in Pikrat verwandelt. Dieses schmilzt bei ca. 110° und kristallisiert aus der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols, den man mit einigen

Tropfen Pikrinsäure versetzt, in Nadeln, die etwas höher schmelzen. Aus der Mutterlauge fällt nach einiger Zeit ein schönes rotes Pikrat, dessen Schmelzpunkt genau 110° beträgt. (!)

Analysen:

1. 0,1288 g Substanz gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.
2. 0,1401 g Substanz gaben bei 776 mm Druck und bei 18° C 10,1 ccm N_2.

Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3O_{10} = 497{,}2$	Gefunden:
C = 55,51 %	C = 55,27 %
H = 3,86 %	H = 3,94 %
N = 8,45 %	N = 8,46 %

VI. Trimethoxyphenanthrenkarbonsäuremethylester.

$C_{19}H_{18}O_5 = 326{,}2$.

1 g Trimethoxyphenanthrenkarbonsäure werden mit 5 ccm Methylalkohol und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es scheidet sich ein dickes, schwarzes Öl ab, das beim Erkalten erstarrt. Man gießt die Masse in Wasser und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit schwach ammoniakalischem Wasser so oft durchgeschüttelt, bis die alkalische Reaktion bleibt, und der Äther mit Kalziumchlorid getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers bleibende Rückstand wird mit ganz wenig absolutem Äther verrührt, bis das Öl kristallinisch erstarrt, und der Äther dekantiert. Der Ester wird aus der 15—20fachen Menge Methylalkohol umkristallisiert. Er bildet feine gelbe Nadeln, die bei 101 bis 102° schmelzen.

Die Ausbeute beträgt ca. 80 %.

Analyse[1]):

0,1402 g Substanz gaben 0,3574 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_5 = 326,2$	Gefunden:
C = 69,89 %	C = 69,52 %
H = 5,58 %	H = 5,43 %

VI a. Trimethoxyphenanthrencarbonsäure-methylesterpikrat.

$C_{25}H_{21}N_3O_{12} = 555,2$.

0,2 g Trimethoxyphenanthrencarbonsäuremethylester werden mit 5 ccm $\frac{n}{5}$-alkoholische Pikrinsäurelösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in roten Kristallen (Nadeln) vom Schmelzpunkt 123—24° ab.

Analyse:

0,1303 g Substanz gaben 9,1 ccm N_2 bei 22° und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{25}H_{21}N_3O_{12} = 555,2$	Gefunden:
N = 7,55 %	N = 7,90 %

VII. Trimethoxyphenanthrencarbonsäureäthylester.

$C_{20}H_{20}O_5 = 340,2$.

10 g Trimethoxyphenauthrencarbonsäure werden, in 300 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit gießt man in 300 ccm Wasser, neutralisiert fast mit Kaliumkarbonat (noch saure Reaktion!), dampft den Alkohol

[1]) Man erhält nur dann richtige Analysenwerte, wenn man im Verbrennungsrohr das vorgelegte grobe Kupferoxyd sehr stark erhitzt, die Substanz mit Bleichromat fein mischt und sehr langsam verbrennt.

ab, macht mit Kaliumkarbonat alkalisch und schüttelt mehrmals mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit ganz verdünnter Natronlauge geschüttelt und mit Kalziumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein dunkles Öl zurück, das beim Anreiben mit wenig Methylalkohol sofort kristallisiert. Man reinigt den Ester für die Analyse am besten durch Destillation im Vakuum (ca. 150° bei 13 mm Druck) und kristallisiert das Destillat aus der sechsfachen Menge Methylalkohol um. Der Äthylester bildet glänzende Plättchen vom Schmelzpunkt 83—84°.

Die Ausbeute beträgt 70—75 % der Theorie. Aus der alkalischen, von der ätherischen Lösung abgetrennten Flüssigkeit gewinnt man durch Ansäuern den größten Teil unveränderter Säure zurück.

Analysen[1]).

0,1037 g Substanz gaben 0,2672 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_5 = 340,2$	Gefunden
C = 70,59 %	C = 70,27 %
H = 5,88 %	H = 5,93 %

VIII. Trimethoxyphenanthrencarbonsäurehydrazid.

$C_{18}H_{18}N_2O_4 = 326,2.$

3 g Trimethoxyphenanthrencarbonsäureäthylester werden mit 3 ccm absolutem Alkohol und 3 ccm Hydrazinhydrat (100 % ig)[2]) im engen Jenenser Einschlußrohr ca. 18 Stunden im elektrischen Schüttelofen (oder Ölbad mit Schüttelvorrichtung) bei 105° geschüttelt. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre, saugt die schön ausgebildeten, hellgelben Kristalle von der Mutterlauge scharf ab und wäscht mehrmals mit eiskaltem Alkohol und Äther nach. Zur weiteren Verarbeitung sind die Kristalle genügend rein, für die

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 19.

[2]) Bezogen von Dr. Raschig, Ludwigshafen.

Analyse werden sie aus 20 Teilen absoluten Alkohol umkristallisiert. Das Hydrazid bildet dann schöne, farblose, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 176—77°. Die Ausbeute an Hydrazid beträgt, wenn man Wasser bei der Darstellung vollkommen ausschließt, 75—80% der Theorie.

Analyse;

0,1916 g Substanz gaben 14,4 ccm Stickstoff bei 18° C und 778 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_4 = 326,2$	Gefunden
$N = 8,58\%$	$N = 8,84\%$

IX. Trimethoxyphenanthrenurethan.

$C_{20}H_{21}NO_5 = 355,2.$

3 g Trimethoxyphenanthrencarbonsäurehydrazid werden auf dem Wasserbade in 100 ccm absoluten Alkohol gelöst, die Lösung durch Eis unter Schütteln schnell abgekühlt, sodaß sich das Hydrazid möglichst fein abscheidet, setzt 10 ccm 3 n-alkoholische Salzsäure hinzu und allmählich unter Umschütteln 5 ccm frisch destilliertes Amylnitrit (Sdp. 98°). Dabei verwandelt sich das weiße Hydrazid allmählich in das gelbe Azid, dessen vollständige Abscheidung nach ca. zehn Minuten beendet ist. Man filtriert es ab, saugt die Mutterlauge möglichst vollkommen ab und erwärmt den Niederschlag mit etwa 20 ccm absoluten Alkohol auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung beendet und alles in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen kristallisiert nach einiger Zeit aus der roten Mutterlauge das Urethan in herrlichen, langen, meist etwas rosa gefärbten Nadeln, die für die Analyse aus zehn Teilen absoluten Alkohol umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt ca. 70% der Theorie. Aus der alkoholischen Mutterlauge erhält man durch Verdünnen mit Wasser noch eine Quantität weniger reinen Produkts. Der Schmelzpunkt des umkristallisierten Urethans ist 137—38°.

Analyse:

0,1540 g Substanz gaben 5,8 ccm Stickstoff bei 20° C und 762 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_5 = 355,2$	Gefunden
N = 3,94 %	N = 4,29 %

X. Trimethoxyphenanthrenaminchlorhydrat, $C_{17}H_{18}NO_3Cl = 319,7$.

2 g Urethan (Trimethoxyphenanthrenurethan) werden mit 20 ccm 10 %igen alkoholischen Ammoniak vier Stunden bei 150° im elektrischen Schüttelofen geschüttelt. Der Röhreninhalt wird nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Abkühlen 30 ccm verdünnte (5 n-) Salzsäure zugesetzt. In durchsichtigen, die Flüssigkeit wie dicke Gelatine anfüllenden Flocken fällt das Chlorhydrat des Amins aus. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und stellt dann auf Eis. Die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Sie müssen zur Reinigung aus der fünfzigfachen Menge mit Salzsäure angesäuerten Wassers umkristallisiert werden und scheiden sich dann beim Abkühlen in guter Ausbeute (80 %) in feinen, weißen Nadeln aus, die bei 260—61° schmelzen, sich aber schon bei etwa 240° unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnen. Auch aus einem Gemisch von $7\frac{1}{2}$ Teilen Alkohol und $2\frac{1}{2}$ Teilen verdünnter Salzsäure kann das salzsaure Salz in schönen Kristallen erhalten werden.

Analysen:

1. 0,1789 g Substanz gaben 7,2 ccm Stickstoff bei t = 18° C und 750 mm Druck.

2. 0,1722 g Substanz gaben 0,0770 g Silberchlorid.

Berechnet für $C_{17}H_{18}NO_3Cl = 319,7$	Gefunden
N = 4,38 %	N = 4,56 %
Cl = 11,11 %	Cl = 11,06 %

XI. Tetramethoxyphenanthren.

$C_{18}H_{18}O_4 = 298{,}2.$

1 g salzsaures Trimethoxyphenanthrenamin werden in 100 ccm 50%iger Essigsäure und 25 ccm verdünnter (5 n-) Schwefelsäure eventuell unter schwachem Erwärmen gelöst. Die dunkle Flüssigkeit wird durch Eis gut gekühlt und mit 8 ccm $^1/_2$ n- wässeriger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach kurzem Stehen in Eis wird die tiefrote Lösung mit 100 ccm Eisessig und 25 ccm 20%iger wäßriger schwefliger Säure (oder der entsprechenden Menge verdünnterer SO_2-Lösung) auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört und die jetzt stark getrübte Flüssigkeit sich fast entfärbt hat. Dann verdünnt man mit ca. $^1/_2$ l Wasser und äthert aus. Die ätherische Lösung wird so oft mit kleinen Mengen konzentrierter Natriumbikarbonatlösung geschüttelt, bis diese alkalisch bleibt. Dann trocknet man mit etwas Kaliumkarbonat, verdampft den Äther bis auf ca. 50 ccm, fügt dann etwa 50 ccm ganz verdünnte Natronlauge hinzu und kocht auf dem Dampfbade, bis auch der Rest des Äthers verdampft ist. Die alkalische Flüssigkeit, welche das Phenantrol enthält, wird filtriert, und das klare Filtrat mit ca. 12 ccm Dimethylsulfat in der Wärme methyliert, wobei man ständig die Flüssigkeit, die sich bald stark trübt, alkalisch zu halten hat. Man schüttelt die alkalische Flüssigkeit, nachdem man durch Erwärmen auf dem Wasserbade das unveränderte Dimethylsulfat zerstört hat, mit Äther aus und trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat, behandelt mit etwas Tierkohle, filtriert und verdampft den Äther. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, wird beim Reiben mit etwas Äther fest. Die Reinigung des Tetramethoxyphenanthrens geschieht am besten durch Destillation im Vakuum (bei 10 mm). Von 250—275° geht das Produkt als fast farbloses Öl über, das von selbst kristallinisch erstarrt. Nach dem Umkristallisieren bildet das Tetramethoxyphenanthren stark glänzende, farblose, wundervolle Nadeln und Blättchen, die bei 108—109° schmelzen. Sie sind in

der fünfundzwanzigfachen Menge Methylalkohol löslich. Ausbeute ca. 50 %[1]).

Analyse:

0,1122 g Substanz gaben 0,2967 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4 = 298,2$	Gefunden
C = 72,43 %	C = 72,12 %
H = 6,10 %	H = 6,12 %

XII. Tetramethoxyphenanthrenpikrat.

$C_{24}H_{21}N_3O_{11} = 527,4$.

0,1 g Tetramethoxyphenanthren werden in 2 ccm absoluten Alkohol gelöst und mit 3 ccm $\frac{n}{5}$ alkoholische Pikrinsäurelösung erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich das Pikrat in tiefroten, kleinen Nadeln ab, die bei 147—148° schmelzen.

Analyse:

0,0840 g Substanz gaben 6,0 ccm Stickstoff bei 21° C und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3O_{11} = 527,4$	Gefunden
N = 7,95 %	N = 8,05 %

[1]) Auf andere Weisen resultieren weit geringere Mengen.

Zweiter Abschnitt.

Über einige Additionsprodukte zyklischer Basen mit Hydrochinon.

Theoretischer Teil.

Das Chinaldin, α-Methylchinolin (Fig. 11) zeigt, ebenso wie das Lepidin, γ-Methylchinolin, analog den entsprechen-

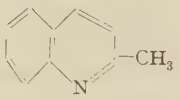


Fig. 11. Chinaldin.

den Homologen des Pyridins, eine besondere Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe. Es reagiert z. B. mit Aldehyden, Ketonen und Säureanhydriden in der Weise, daß zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe der Base mit dem Sauerstoffatom des Aldehyds usw. als Wasser austreten und die beiden Reste sich verbinden. Schon bald nach der 1882 gemachten Auffindung[1]) des Chinaldins vermochten Jacobsen und Reimer[2]) eine Anzahl solcher Kondensationsprodukte darzustellen. So entstand mit Phtalsäureanhydrid ein wichtiger, Chinolingelb genannter Farbstoff. — Zur Abspaltung des Wassers bedurfte es meist der Anwesenheit von Zinkchlorid oder andern wasserentziehenden Mitteln; oft aber gelang es auch, das Kondensationsprodukt ohne solche durch Erhitzen der Ausgangsmaterialien zu erhalten.

[1]) Döbner und Miller B. **14**, 2812; **15**, 3075b.

[2]) Jacobsen und Reimer B. **16**, 513, 1082, 1892, 2602, 2942.

Im nachfolgenden wurde die Frage untersucht, ob in analoger Weise Chinon auf Chinaldin einwirke. Der Versuch ergab, daß in der Tat beide Komponenten auf einander reagieren. Doch handelt es sich hier nicht um eine Kondensation der beiden Substanzen; vielmehr wird in der ersten Phase der Reaktion das Chinon zu Hydrochinon reduziert. Diese Reduktion erfolgt auf Kosten des Chinaldins, es gelang jedoch nicht, aus den nichtkristallisierten Nebenprodukten das Oxydationsprodukt eines Chinaldins zu isolieren. In der zweiten Phase addiert sich das gebildete Hydrochinon an noch unverändertes Chinaldin, indem zwei Moleküle der Base mit einem Molekül Hydrochinon zusammentreten:

$$\underset{\text{Chinaldin}}{2\,C_{10}H_9N} + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} = C_{26}H_{24}N_2O_2.$$

Dieser Verlauf der Reaktion wurde zunächst — abgesehen von Analysen — durch Spaltungsversuche erkannt. Durch Natronlauge in der Kälte wird die kristallisierte, bei 156° schmelzende Verbindung rasch in ein Öl verwandelt, das als Chinaldin identifiziert wurde. Die alkalische Lösung dagegen ergab nach dem Ansäuern Hydrochinon. Die Spaltung verläuft quantitativ:

$$C_{26}H_{24}N_2O_2 = \underset{\text{Chinaldin}}{2C_{10}H_9N} + \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2}$$

Zum weiteren Beweis, daß das erwähnte Produkt durch Addition von zwei Molekülen Chinaldin und einem Molekül Hydrochinon zustande kommt, diente, daß es sich aus diesen beiden Komponenten direkt quantitativ gewinnen läßt.

Es lag nahe zu versuchen, ob auch andere zyklische Basen, die keine Methylgruppe enthalten, zur Addition von Hydrochinon befähigt sind. Soweit meine Versuche reichten, konnte ich feststellen, daß auch das Chinolin und Pyridin hierzu im Stande sind, wie solches bereits für Anilin und Toluidin, also aromatische Amine, bekannt ist. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des aus Pyridin und Hydrochinon erhaltenen Produktes. Dieses dissoziiert sowohl in festem Zustande wie in Lösung unter Verflüchtigung

des Pyridins. Nach der Analyse, auf deren Richtigkeit wegen der Unbeständigkeit der Substanz kein Anspruch gemacht werden kann, besteht das Pyridinprodukt aus je einem Molekül der Komponenten.

Diese Eigenschaft der zyklischen Basen läßt sich gerade beim Chinaldin gut anwenden, um die Base zu identifizieren, auch dürfte sie in manchen Fällen geeigneter sein, das Chinaldin zu reinigen, als die bisher dazu benutzte Pikrinsäure.

Auch beim Chinolin ist die Schwerlöslichkeit des Additionsproduktes noch groß genug, um die Base abzuscheiden, ja es eignet sich hier besonders deshalb dazu, weil es, in kaltem Wasser fast unlöslich, doch aus heißem Wasser sich gut umkristallisieren läßt.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß man diese Additionsprodukte des Chinaldins, Chinolins und Pyridins mit Hydrochinon am besten erhält, wenn man die Basen (2 Mol) in der berechneten Menge Salzsäure löst, mit einer konzentrierten, wässerigen Hydrochinonlösung (1 Mol) versetzt, und zu dem Gemisch etwas mehr als die berechnete Quantität konzentrierter Natriumbikarbonatlösung zufügt. Dann fällt das betreffende Additionsprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute aus.

Zur Orientierung diene folgende Tabelle (III).

Tabelle III.

Additionsprodukt	Formel	Schmp.	Kristallform	Löslichkeit
Chinaldin-Hydroch.	$C_{26}H_{24}N_2O_2$	156°	Sternchen aus	Benzol (1 : 15), Methylalkohol (1 : 15)
Chinolin-Hydroch.	$C_{24}H_{20}N_2O_2$	100—101°	Nadeln aus	heißem Wasser
Pyridin-Hydroch.	$C_{11}H_{11}NO_2$ (?)	>80° Zers.	Nadeln aus	Wasser, in ihm leicht löslich

---

Experimenteller Teil.

I. Chinaldinhydrochinat [1]).

$C_{26}H_{24}N_2O_2 = 396$.

Darstellung.

1. Aus Chinaldin und Chinon.

0,7 g ($^1/_{20}$ Mol) Chinaldin werden mit 0,5 g ($^1/_{20}$ Mol) Chinon in einem weiten Reagenzglase dreiviertel bis eine Stunde im Wasserbade erwärmt. Das noch warme Reaktionsprodukt bildet eine tiefrote, syrupöse Flüssigkeit, die beim Abkühlen fest wird. Man zerkleinert die erstarrte Masse möglichst fein und behandelt sie mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit einem Gemisch von 2 ccm verdünnter (5n-) Salzsäure und 18 ccm Wasser unter öfterem Umrühren. Die Flüssigkeit wird von dem dunklen Rückstand abfiltriert und durch zehn Minuten langes Kochen mit Tierkohle entfärbt. Das hellgelbe Filtrat wird abgekühlt und mit 9—10 ccm einer konzentrierten, wässerigen Natriumbikarbonatlösung vorsichtig versetzt, wobei sich, unter Entwicklung von Kohlendioxyd, das Hydrochinat in weißen Flocken abscheidet. Man kühlt in Eis und filtriert den Niederschlag ab, der im Exsikkator getrocknet wird. Aus der fünfzehnfachen Menge Benzol (oder Methylalkohol) umkristallisiert, ist die Substanz analysenrein. Ausbeute 0,5 g.

2. Aus Chinaldin und Hydrochinon.

a) auf trockenem Wege. 0,2 g Chinaldin und 0,1 g Hydrochinon werden zusammen im Reagenzglase ca.

[1]) Der Name — „Hydrochinat" für die Additionsprodukte mit Hydrochinon ist in Anlehnung an analoge Wortbildungen z. B. — Pikrat, — Hydrochlorat usw. gewählt worden, wo auch Additionen vorliegen.

eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt, die Schmelze durch Erwärmen mit ganz verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit, nach kurzem Kochen mit Tierkohle und Abfiltrieren der letzteren, mit Natriumkarbonatlösung (siehe Darstellung 1) versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird wie oben behandelt. Ausbeute fast quantitativ.

b) Aus salzsaurem Chinaldin. Eine Lösung von 0,5 g Chinaldin in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (0,8 ccm fünffach normaler Säure) wird zu einer Auflösung von 0,25 g Hydrochinon in 4,5 ccm Wasser zugefügt und die so erhaltene Flüssigkeit mit 1,2 ccm konzentrierter (ca. 10 %iger) Natriumbikarbonatlösung versetzt. Das sich quantitativ abscheidende Hydrochinat wird wie oben behandelt.

c) Aus Lösung (in Benzol [1]). Lösungen von 0,2 g Chinaldin und 0,1 g Hydrochinon in der gerade ausreichenden Menge Benzol werden vereinigt, wobei sich weißes Chinaldinhydrochinat in theoretischer Ausbeute abscheidet.

Eigenschaften:

Das Chinaldinhydrochinat kristallisiert aus Benzol oder Methylalkohol (1 : 15) in Sternchen, die bei 155—156° schmelzen. Leichter als in den genannten Flüssigkeiten löst es sich in Aceton, Phenol, Eisessig, Äther und Alkohol, dagegen nicht in Petroläther und Ligroïn. Beim Versetzen mit Alkali zeigt die Substanz Geruch nach Chinaldin; unter dem Mikroskop verwandelt sich jeder Kristall mit einer Spur Natronlauge plötzlich in einen Öltropfen (charakteristisch!). In kaltem Wasser sehr wenig löslich, verschwindet das in Wasser suspendierte Hydrochinat sofort bei Zusatz von Salzsäure, fällt aber beim Neutralisieren der Säure wieder aus.

Analysen:

1. 0,1017 g Substanz gaben 0,2932 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.

[1]) Benzol eignet sich am besten dazu, weil das Chinaldinhydrochinat in kaltem Benzol sehr schwer löslich ist.

2. 0,1421 g Substanz gaben 0,4091 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.
3. 0,2046 g Substanz gaben 13,2 ccm Stickstoff bei 17 ° und 743 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2O_2 = 396$	Gefunden:	
C = 78,78 %	1. C = 78,63 %	2. 78,52 %
H = 6,06 %	H = 0,09 %	6,01 %
N = 7,07 %	3. N = 7,20 %	

II. Chinolinhydrochinat.

$C_{24}H_{20}N_2O_2 = 368,2.$

Darstellung:

1. Auf trocknem Wege.

1,2 g Chinolin (2 Mol) werden mit 0,5 g Hydrochinon (1 Mol) etwas über eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Die Schmelze, die beim Erkalten erstarrt, wird mit Wasser und 2 ccm verdünnter Salzsäure (5 n) behandelt, bis alles in Lösung gegangen. Beim Abkühlen dieser Lösung scheiden sich oft schon Kristalle des Hydrochinats ab, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird mit 7 ccm 10 %iger Natriumbikarbonatlösung versetzt und der dick ausfallende weiße Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Kristalle und Niederschlag werden dann aus heißem Wasser, das aber nicht kochen darf, umkristallisiert. Die Ausbeute ist fast die theoretische (mindestens 90 %).

2. Auf nassem Wege.

0,6 g Chinolin werden in 1 ccm fünffach normaler Salzsäure gelöst und eine Lösung von 0,25 g Hydrochinon in 4,5 ccm Wasser zugefügt. Das so erhaltene Gemisch wird mit 3,5 ccm Natriumbikarbonatlösung (Gehalt an festem Salz ca. 0,35 g = 10 %) versetzt. Es fällt ein gelblich gefärbter Körper aus, dessen Abscheidung durch Eiskühlung

befördert wird. Der filtrierte und getrocknete Niederschlag wird wie oben aus heißem Wasser umkristallisiert.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eigenschaften:

Das Chinolinhydrochinat, das aus heißem Wasser in Nadeln erhalten wird, schmilzt bei 99—101°, ist daher in kochendem Wasser flüssig; beim Abkühlen erstarrt das Öl wieder. Die Löslichkeit ist im allgemeinen größer als die des Chinaldinhydrochinats. In seinem chemischen Verhalten jedoch schließt es sich ganz diesem an, vor allem zeigt es auch beim Versetzen mit Natronlauge Geruch nach Chinolin. Auch die Analyse bestätigt die Analogie.

Analysen:

1. 0,1013 g Substanz gaben 0,2906 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
2. 0,1730 g Substanz gaben 11,6 ccm Stickstoff bei 19° und 776 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O_2 = 368,2$	Gefunden:
C = 78,22 %	C = 78,24 %
H = 5,48 %	H = 5,48 %
N = 7,60 %	N = 7,83 %

III. Pyridinhydrochinat.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (?) = 189,1.

Darstellung:

1. Verfährt man wie bei den anderen beiden Hydrochinaten, indem man zu einem Gemisch von 0,5 g Pyridin, die in 1,3 ccm verdünnter (5 n-)Salzsäure gelöst sind, und einer wäßrigen Lösung von 0,35 g Hydrochinon (in 6 ccm Wasser) 4—5 ccm Natriumbikarbonatlösung zufügt, so scheidet sich erst nach mehrstündigem Stehen kristallisiertes Hydrochinat ab, aber nur in sehr geringer Ausbeute. Die Substanz bildet dann feine, sehr lange, farblose Nadeln. In

besserer Ausbeute, wenn auch nicht so schön kristallisiert, erhält man sie, wenn man die Darstellung etwas modifiziert:

2. 5 g Pyridin werden in 5 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst, ferner 3,5 g Hydrochinon in 75 ccm Wasser, beide Lösungen vereinigt und abgekühlt. Zu dem Gemisch fügt man zuerst 10 ccm konzentrierter Natriumbikarbonatlösung, dann 3,5 g festes Bikarbonat und noch etwa 11 ccm der Lösung (entspricht im ganzen ungefähr 5,6 g Natriumbikarbonat). Es scheidet sich sofort das Hydrochinat in weißen Flocken ab. Die Ausbeute beträgt so 7,5 g, d. h. ca. 85 % der Theorie. Umkristallisieren läßt es sich nicht, da es in Wasser sehr leicht löslich ist, und in wäßriger Lösung schon in der Kälte, um so mehr beim Erwärmen Dissoziation der Verbindung eintritt. Auf dem Wege der Kristallision [1]) war es daher nicht möglich, den Körper zu reinigen; um eine möglichst einheitliche Analysensubstanz zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen:

3. 3,5 g Hydrochinon werden in 75 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, durch Eis gekühlt und mit einer ebenfalls kalten, filtrierten Lösung von 2,5 g Pyridin in 10 ccm Wasser versetzt. Der sich ausscheidende weiße Niederschlag wird abgepreßt, dick in Filtrierpapier eingeschlagen, und unter der Presse mit 200 Atmosphären Druck das Wasser entfernt. Der entstandene harte, trockne Kuchen wird gepulvert, höchstens eine Stunde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocket und dann rasch in ein Wägeröhrchen eingefüllt. Es empfiehlt sich, darauf sofort die Analysen auszuführen, damit der Verlust an Pyridin möglichst vermieden wird.

Eigenschaften:

Das Pyridinhydrochinat ist in den organischen Lösungsmitteln, in Wasser und verdünnten Säuren leicht löslich. Es kristallisiert (siehe Darstellung 1) in langen, farblosen Nadeln, die sich oberhalb 80° zu zersetzen beginnen, schon

[1]) Andere Lösungsmittel waren auch nicht anwendbar!

bei gewöhnlicher Temperatur bald ihren Glanz verlieren und dabei allmählich unter Abgabe von Pyridin, dessen Geruch sie auch schon unmittelbar nach der Darstellung aufweisen, in Hydrochinon übergehen. Sie können daher nicht lange aufbewahrt werden.

Analysen.

Vorbemerkung.

Die Analysenzahlen entsprechen, wie schon oben (S. 27) angegeben wurde, nicht der den anderen Hydrochinaten entsprechenden Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$

$$\left(\underset{\text{Pyridin}}{2\,C_5H_5N} + \underset{\text{1 Hydrochinon}}{C_6H_6O_2}\right),$$

sondern der Formel $C_{11}H_{11}NO_2$, d. h. eines aus je einem Molekül der Komponenten bestehenden Additionsproduktes. Doch kann dieses aus der Analyse erhaltene Resultat nicht als ein sicherer Beweis dafür gelten, daß wirklich nur je ein Molekül Pyridin mit je einem Molekül Hydrochinon zusammengetreten ist, sondern die Vermutung liegt nahe, daß das Pyridinhydrochinat den andern Hydrochinaten entsprechend gebildet ist, aber wegen seiner großen Unbeständigkeit immer ein Teil des Pyridins auch bei den größten Vorsichtsmaßregeln und schnellstem Arbeiten entweicht. Bei den Bestimmungen ist für eine sehr feine Mischung mit viel Kupferoxyd zu sorgen und das vorgelegte Kupferoxyd vor Beginn der Verbrennung ziemlich hoch zu erhitzen, da sonst das Pyridin unverbrannt in die Apparate gelangt.

1. 0,2508 g Substanz gaben 0,6355 g CO_2 und 0,1338 g H_2O.
2. 0,2441 g Substanz gaben 0,6236 g CO_2 und 0,1198 g H_2O.
3. 0,2646 g Substanz gaben 17,0 ccm Stickstoff bei $17{,}5^0$ und 763 mm.
4. 0,2103 g Substanz gaben 13,8 ccm Stickstoff bei 18^0 und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden:	
C = 69,84 %	1. C = 69,11 %	2. C = 69,67 %
H = 5,82 %	H = 5,97 %	H = 5,49 %
N = 7,40 %	3. N = 7,43 %	4. N = 7,48 %

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin im Januar 1909 begonnen und im Februar 1910 beendet.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Emil Fischer, danke ich an dieser Stelle für das Wohlwollen und Interesse, das er meinen Arbeiten entgegenbrachte.

Herrn Prof. Dr. Robert Pschorr sage ich meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die mannigfachen Ratschläge, mit denen er mich bei ihrer Ausführung in unausgesetzter Liebenswürdigkeit unterstützte.

Lebenslauf.

Am 3. September 1885 bin ich, Hans Friedrich August Rettberg, in Hamburg als Sohn des Kaufmanns Friedrich Rettberg (†) und dessen Frau Henriette geb. Heiderich geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst in einer Vorschule, dann in einer Privatschule in Hamburg, die ich bis Quarta besuchte. Als meine Mutter 1896 nach Berlin übersiedelte, wurde ich, nach privatem Vorbereitungsunterricht, Ostern 1897 in die Quinta des Falkrealgymnasiums zu Berlin aufgenommen, das ich Michaelis 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Dann widmete ich mich an der Berliner Universität, neben dem Studium der Physik und Mathematik, hauptsächlich der Chemie. Am ersten chemischen Institut der Universität bestand ich am 24. Juni 1908 das anorganische, am 20. November 1908 das organische Verbandsexamen.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 2. Juni 1910.

Meine Lehrer, denen ich für die vielen Anregungen, die ich im Unterricht von ihnen empfing, herzlich danke, sind die Herren Professoren und Doktoren: O. Diels, E. Fischer, Gabriel, Geiger, Grunmach, van't Hoff, Houben, Lasson, Lehmann-Filhés, Moore, Nernst, Neuberg, Pschorr, Richards, Roethe, Rubens, Sachs, A. H. Schwarz, Seeberg, Stock, Virchow, Wichelhaus.

C. Schulze & Co., G. m. b. H., Gräfenhainichen (Bez. Halle).